WO 2005/080278 PCT/FR2005/050104

1

PLAQUE DE VERRE DESTINEE A RECEVOIR UN DEPÔT MÉTALLIQUE ET RÉSISTANT A LA COLORATION SUSCEPTIBLE D'ÊTRE PROVOQUEE PAR UN TEL DEPÔT

La présente invention porte sur une plaque de verre destinée à constituer un produit en forme de plague dotée sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un dépôt metallique, ladite plaque étant resistante à une coloration due a au moins une espèce metallique M^{et} dudit dépôt métallique. laquelle espèce dans les conditions de fabrication et/ou 10 d utilisation du produit, est susceptible de migrer dans le verre a partir, de sa surface et de subir alors, une fréduction en D'éspèce M. responsable de la coloration. 📒 📜 🚻 🗀 🖽 🖽 Les espèces métalliques pouvant induire une 15 De telles colorations indestrables apparaissent, du fait d'interactions entre les composants du verre et ces espèces métalliques, soit au cours des traitements de Tabrication des produits, plus particulièrement lorsque ces, traitements comportenti des letapes de chauffage favorisant la migration des 20 espèces responsables de la coloration indésirée dans le verre et également tout au long du vieillissement et de llusage des produits, cent particulier lorsque al usage implique temperature élewee, et/our bombardement, électronique. :::::Les produits sen plaques; ayant::recu; un dépôt 25 metallique presentant des risques de coloration du verre sont denommés « substrats » dans le domaine de l'électronique: Ce sont notamment les faces d'ecrans de télévision, d'écrans d'ordinateurs, de manière générale, les écrans émissifs, tels que, des écrans plasmas (Plasma Display Banel), des écrans 30 electroluminescents et des écrans à cathode froide Field Emission Display). Comme autres produits, on peut mentionner les lampes planes, les microlentilles à gradient d'indice, ainsi que les lunettes arrière chauffantes d'automobile. 35 Les écrans émissifs courants comportent un substrat en verre sur lequel sont déposées des couches transparentes très minces d'oxyde mixte d'étain et d'indium

10

15

20

25

30

2

(ITO), puis des couches egalement transparentes, tres minces d'argent, constituant un second réseau d'électrodes, ces electrodes se trouvant au sein d'un matériau diélectrique. On observe que ces substrats ont tendance développer une coloration jaune qui contribue à dégrader la qualité d'image, notamment en réduisant son intensité lumineuse et en modifiant ses couleurs, et qui donne à l'écran un aspect sale et peu presentable On attribue ce phenomene de jaunissement au fait que les ions Ag migrent dans le verre ou ils sont réduits sous la forme de particules colloidales Ag lesquelles cabsorbent la lumière dans l'intervalle a longueur d onde de 390 a 420 m. Rette: de: coloration peut apparaître : à fférents, moments lors de la fabrication de l'écran s'il a étérnécessaire de conduire un traitement haute temperature, l'élévation de temperature favorisant la migration des lons Ag ... : : lors de l'utilisation par exemple, où l'élévation de :: : : température ou un bombardement électronique vont encore 14 4 favoriser la colorations : 1975 par le vieiffissement normal de l'écran, les ions ag migrant davantage au cours du temps, notamment Les memes problèmes qu'avec les écrans se posent avec les lampes planes, les microlentilles et les lunettes arrière: II v.a. donc fin besoin de disposer d'une plaque de veri telle que définre ci-dessus, ne présentant pas de coloration dans:::les conditions de fabrication et diutilisation

produits finis, tels ou écrans ia présente linvention apporte une solution probleme.

A scet effet, a la plaque de verre selon la présente invention est caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins en surface et sur au moins une face sensible à la coloration wine composition apte a limiter ou a bloquer ladite migration 35

Conformément à une caractéristique particulière de la plaque de verre selon la présente invention, celle-ci peut ainsi avoir été élaborée pour présenter en surface et sur la ou les

et/où ladite réduction de la ou des espèces M

15

20

25

30

35

WO 2005/080278 PCT/FR2005/050104

3

faces sensibles à la coloration et au moins sur une protondeur sur laquelle l'espèce Mⁿ est susceptible de migrer une quantité d'agent réducteur apte à réduire l'espèce M'' qui est au plus égale à 1,40 x 10 molé/cm², en particulier au plus égale à 7 x 10 mole/cm2 et de manière avantageuse au plus égale à 3,5 x 10⁻⁸ mole/cm² lorsque l'espèce metallique M^{n*} est Ag

k zajent réducteur est choisi parmi les éléments à degres d'oxydation multiples tels que Fe, S, Sn, Sb vet les melanges de ces éléments. De préférence, on choisit Fe, S et/ou

Le protocole de cette mesure est-le-suivant signification is a second of the second of t dlargent: métallique d'environ 400 nm d'epaisseur par pulverisation cathodique. La feuille est ensuite chauffee sous air (a. 600.0 pendant 1 heure; puis elle est traitée avec de L'acide nitrique afin d'éliminer la couche d'argent de surface. sing the profile detallargent idans la requele superficielle (du verre est réalise par SIMS: ::::11% presente : une bosse: correspondant la la réduction de l'argent par l'agent réducteur. La quantité d'agent réducteur, en mole par cm², esti obtenue en mesurant la teneur en argent intégrée sur l'épaisseur du verre correspondant à la posse d'argent.... Gette: mesure:: exprime - une : quantité d'agent réducteur en surface du verre qu'il y a lieu de ne pas dépasser pour que les dons M's n'aient pas la possibilité d'être l'éduits au point de provoquer une coloration inacceptable. Un verre obtenu par le procédé « Float » présente, sur sa face qui a été en :contact::avec:lle:bain::d!étain; line:plus; grande:(teneur: en :agent réducteur que sur la face opposée. Il ne sera cependant pas suffisant de se contenter d'appliquer la couche comportant le métal: susceptible de migrer sur cette seconde face, moins sensible a la coloration.

d agent reducteur selon l'invention est celle du verrentel qu'il est élaboré sans une étape supplémentaire de polissage qui aurait permis de parvenir à la couche de surface ayant la quantité d'agent réducteur recherchée.. Conformement à une autre caractéristique

particulière de la plaque de verre selon la présente

15

20

25

30

35

WO 2005/080278 PCT/FR2005/050104

4

Invention; cette dernière est dotée sur la ou les faces sensibles à la coloration d'une couche barrière à la migration des espèces [Mⁿ], sur laquelle des couches fonctionnelles continues ou discontinues sont aptes à adhèrer, et qui n'est pas susceptible de réagir chimiquement avec lesdites couches fonctionnelles de manière à déteriorer les propriétés de celles cir.

En particulier, la couche barrière peut être choisie parmi les couches à base d'oxyde(s) métallique(s) tels que SiO.C. (x = 0-2 y = 0-1 ; les bornes étant exclues). MgO, ZnO ét Sn.Zn.O. (x et y étant chacun une valeur non mulle ; z = 2x + y), et les couches à base d'AIN et de mélanges de Si-N. et d'AIN.

De préférence la couche barrière est non conductrice Eventuellement, on peut appliquer, sur la couche barrière; tavant des déposer la première couche fonctionnelle, une couche supplementaire en SiO. SiOC ou Si-N. différente de la couche barrière.

A tiltre d'exemples de couches fonctionnelles, on peut citer les couches anti-salissures de TiO. et les couches

conductrices d'ITO; de Sn0; F, de Sno; So et de ZnO; Al.

Gonformément à une autre caractéristique particulière de la presente invention, le baryum n'entre dans la teneur en metaux alcalino terreux que dans une proportion l'initée, c'est-a-dire en quantité celle que la teneur en BaO n'excède pas 2% en poids de la composition de vérre.

Conformement à encore sinne sautre caracteristique particulière de la plaque de verre de la presente invention, cette idernière comporte une teneur en métaux alcalins dans des conditions assurant in effet dit alcali mixte. De préférence, les métaux alcalins sont le lithium, le sodium et le potassium. En particulier, les métaux alcalins sont le sodium et le potassium, présents sous forme de leurs oxydes correspondants Na D. et K.O. en des quantités molaires satisfalsant la relation suivante

0,35 ≤ K₂0 /-K₂0 + Na₂0 ≤ 0,65

Conformement à d'autres caractéristiques particulières de la plaque de verre selon la présente

10

15

30

35

WO 2005/080278 PCT/FR2005/050104

5

invention, cette dernière présente une teneur pondérale en alumine au plus égale à 3% et/ou une teneur pondérale en silice au moins égale à 65%

Dans le cas où la plaque de verre, a une region de surfacet sensible à la coloration, une composition différente de celle du cœur avec la quantité d'agent réducteur telle qu'indiquée ci-dessus, ou est dotée d'une couche barrière, de préférence non conductrice, également telle que definite ci-dessus. La couche de surface apte à limiter ou à bloquer la migration ou la réduction de la joi des especes M' à avantageusement une épaisseur inférieure à 100 pm, de préférence inférieure à 50 pm, notamment inférieure à 20 pm

Au moins dans les deux cas qui viennent d'etre cites, la plaque de verre peut avoir ete élaborée sous la forme d'un ruban obtenu par flottage sur un bain de métal fondu; tel qu'un bain d'étain la face du verre sensible à la coloration dans le produit fini étant celle opposes à celle qu'a ete en contact avec l'étain.

20 particulière de la plaque de verre selon la présente invention de le la plaque de verre selon la présente invention de recuison (« strain point ») correspondant a la température à laquelle le verre a une viscosite de l'ordre de 102 poises qui est superieure à 550°C, en particulier supérieure à 560°C.

25 à 580°C : Conformément à encore une autre caracteristique

particulière de la plaque de venre selon placepresente invention, dans le cas où celle-ci a été élaborée sur un bain d'étain. Sa composition est choisie pour permettre son élaboration dans des conditions freinant la migration de Sn' ou Hz dans la face atmosphère de ruban de verre Pour ce faire, la teneur en Hz de l'atmosphère réductrice de Nz + Hz au-dessus du bain est abaissée par rapport aux conditions normales de travail pour diminuer la pression de vapeur saturante de Sns et pour limiter la diffusion de Hz dans la face atmosphère, ha température du bain et celle du verre sont également abaissées par rapport aux conditions normales de travail, la

teneur en sulfate du verre étant avantageusement abaissée par rapport aux conditions normales de travail pour diminuer la WO 2005/080278 PCT/FR2005/050104

6

```
teneur en SnS.
      En. particulier; au moins, l'une des conditions
   suivantes a été vérifiée
   yiscosite du verre correspondant à log \eta_i = 3.5, à une
      température au plus égale à 1230°C, de préférence
5
   -----comprise entre 1180-et 1220°C (η.etant exprimé en
    dPa·s)
      temperature du bain au plus égale à 1220 C
   Empérature de coulée du verre sur bain d'étain d'au plus
1280°C;
10
   = ::::tenewijen; n. dans; l'atmosphère du bain; inférieure; ou égale
       a 7.% en volume
     Conformément à d'autres caracteristiques
   panticulueres de la plaque de verre selon la presente
   Invention Cette dernière contient au moins un élement apte a
15
   colorer, ile: verre dans ine couleur (complémentaire de de la
   couleur risquée du fait de la diffusion de Mit, par exemple
                       la composition suivante repond à la
   20
   65 - 75 %
              SiO2
                           0 - 3 %
              Al_2O_3
                           2 - 7 %
25
              ZrO_2
              Na<sub>2</sub>O
                           0 - 8 %
              K_2O
                           2 - 10 %
              CaO
                           3 - 10 %
              MgO
                           0 - 5 %
30
              SrO
                           3 - 12 %
              BaO
                           0 - 2 %
                           0 - 2 %
              Autres oxydes
```

présente invention à également pour objet un procéde de fabrication d'une plaque de verre résistant à la coloration par un procéde de flottage sur bain d'étain fondu, caractérise par le fait que l'on conduit le flottage dans les conditions suivantes :

35

WO 2005/080278 PCT/FR2005/050104

viscosité du verre correspondant à log T = 3,5, à une température au plus égale à 1230 °C, de préférence comprise entre 1180 et 1220°C (η étant exprimé en dPa.s) température du bain au plus égale à 1220°C température de coulée du verre sur bain d'étain d'au plus 1280 C.

teneur en H2 dans l'atmosphère du bain inférieure ou égale a 7 % en volume

La Présente invention porte également l'application d'une plaque de verre telle que definie dessus ou obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus, à la fabrication de produits en verre en forme de plaques ayant recu: des dépôts métalliques susceptibles de genérer une coloration lors de traitements notamment al haute température pendant leur fabrication et/ou lors de Hutilisation du fait d'interactions entre les composants; du verre en lui-même et ces metaux, en particulier a la fabrication d'ecrans emissifs tels qu'écrans plasmas, écrans électroluminescents et écrans a dathode froide; de lampes planes; de microlentilles a gradient d'indice et de lunettes arrière d'automobiles The Les : exemples survants illustrents la présente

invention, sans toutefois en limiter la portée

. Cestexemples illustrent l'effet de la température de coulée du verre et de la teneur en Hz dans le bain d'étain

elabores sous: la forme d'un ruban par flottage sur un bain d'étain dans les conditions définies cl-après: Ces verres présentent: les coordonnées : chromatiques L*, :: a* et ...b* mesurees pour une épalsseur de 6 mm, sous 11 luminant, \mathbb{D}_{65} en.: prenant 1' observateur, de 2' reference Colorimétrique CTE #T931.

5

10

15

20

25

30

35

10

15

30

8				
Barelener Sentar de la la calendar de la constanción de la constanción de la constanción de la constanción de l		98F2554.16151.7		
	EX.L	Ex. 2	Ex. 3	
Temp: de coulée (°C)	1269***	1330	1330	
Toneir on H. (2)	6 .		> 6 7	
Teneur en H ₂ (%)				
	94,7	94,5	94,5	
Car Signification of the Control		2.3 -2.44	2.47	
b*****	1. 5.59 July	6,63	11.11.14.19.27 1.1.1	

On observe que les verres des Exemples 1 et 2 selon l'invention présentent une valeur de b* plus faible que celle du verre de l'Exemple 3 (Comparatif); ce qui correspond à une coloration jaune moins importante. La réduction de la temperature de coulée du verre (Exemple 1) object la téneur en H₂ dans le bain d'étain (Exemple 2) permet de réduire le jaunissement du verre

EXEMPLES 4: et 55 1.

composition du verre sur la teneur en agent réducteur en surface sur la teneur en agent réducteur en surface sur une feuille de verre, on depose une couche

Sur une feuille de verre, on dépose une couche d'argent métallique d'environ 400 um d'épaisseur par pulverisation cathodique. Après un traitement à 600°C sous air pendant I heure, la face portant le dépôt d'argent est traitée avec de l'acide nitraque le l'invention (Exemple: 4) a la composition suivante, en % ponderai.

20 $\frac{1}{810}$ $\frac{67.5}{2}$ $\frac{270}{2}$ $\frac{270}{2}$

ria quantité d'agent réducteur mesurée par SIMS comme indiqué précédemment est égale à 2/89 x 10 mole/cm² mole/cm². Cette quantité est égale à 1/40 x 10 mole/cm² pour un verre silico-sodo-calcique classique obtenu par flottage sur bain d'étain fondu traité dans les mêmes conditions (Exemple 5):

10

15

20

25

30

35

WO 2005/080278 PCT/FR2005/050104

9

REVENDICATIONS

produit en forme de plaque dotée sur au moins une partie d'au moins, une, de (ses faces d'un dépôt métalliqué/ ladité plaque etant resistante a une coloration due à au moins une espèce metalikique, Mat dudit, depôt metallique, laquelle espèce, dans Lesz:: conditions de fabrication et/ou d'utilisation du produit, est susceptible de migrer dans le verre à partir, de sa surface et de sublicators une réduction en l'espèce M' responsable de la coloration, caracterisée par le fait qu'elle comporte au moins en surface et sur au moins une face sensible a la coloration une composition apte a limiter ou a bloquer_ladite_migration:et/ou-ladite_reduction;de_la_ou_des espèces M^{*}:
22 - Plaque selon la revendication 1, caracterisee par le fait qu'elle a été élaboree pour présenter en surface et sur la outles faces sensibles: at la coloration et au moins sur une profondeur sur laquelle l'espèce Mª est susceptible de migrer, une mguantite di agent reducteur japte a reduire Llespèce Mn qui est au plus égale à 1,40 à 107 molè/cm2 lorsque lespèce métallique MM est Ag. rait que l'agent réducteur est choisi parmi les éléments a degrés .d'oxydation multiples tels que Fe, S, Sn; Sb; et les melanges de ces elements: 4:= Plaque selon l'une des revendications 2 et caracteriseer par le fait; que l'ladite quantité d'agent reducteur est au plus égale a $7 imes 10^{-9}$ môle/cm% notamment au plus égale à 3,5 x 10 mole/cm². 5.- Plaque selon lune des revendications in a 4, caractérisée: par le fait qu'elle est dotée sur la ou les faces sensibles & la coloration d'une couche barrière à la migration des espèces Mⁿ, sur Laquelle des couches fonctionnelles continues ou discontinues sont aptes à adhérer, et qui n'est pasi susceptible de réagir schimiquement avec lesdites

couches fonctionnelles de manière à détériorer les propriétés

de celles-ci

15

30

WO 2005/080278 PCT/FR2005/050104

10

20 caracterisée par le fait que les metaux alcalins sont le Lithium, le sodium et le potassium la révendication 110, caractérisée par le fait que les metaux alcalins sont le sodium et le plaque «selon la révendication 110, caractérisée par le fait que les metaux alcalins sont le sodium et le potassium présents sous forme de l'leurs oxydes 25 correspondants; Navo et K30: en des quantités molaires satisfalsant la relation

0.35 ≤ K20 // K20 II, Na20 ≤0.65

caractérisée par ile fait qu'elle présente une teneur pondérale en alumine au plus égale à 3%

13 - Plaque selon fune des revendications il à 12, caractérisée par le fait qu'elle presente une teneur ponderale en silice au moins égale à 65%

14 - Plaque selon l'une des revendications (1 à 7, caractérisée par le fait qu'une couche de surface apte à limiter ou à bloquer la migration ou la réduction de la ou des espèces M" a une épaisseur inférieure à 100 pm, de préférence inférieure à 50 pm, notamment inférieure à 20 pm.

15

20

25

30

35

WO 2005/080278 PCT/FR2005/050104

11

15 - Plaque selon lune des revendications 1 à 14, caracterisée par le fait quielle a été élaborée sous la forme d'un ruban obtenu par flottage sur un bain de metal fondu, tel qu'un bain d'étain, la face du verre sensible à la coloration dans le produit fini étant celle opposée à celle quita été en contact avec l'étain au moins dans le cas d'un verre tel que definisa-l'une des revendications 2 à 4. 16 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 15. caracterisee par le fait qu'elle presente une température inférieure de recuisson supérieure à 550°C: 17 Plaque selon l'une des revendications 15 ou 16 ladite: plaque ayant eterrelaborée sur un pain d'étain caractérisée par le fait que sa composition est choisie pour permettre son elaboration dans des conditions freinant migration, de Sn(*, ou H2 dans lla face atmosphère de ruban de verre la teneur en H2 de 1 atmosphère reductrice de N2 = H2 au-dessus du bain étant abaissée par rapport aux conditions normales de travaill pour diminuer la pression de vapeur saturante de SnS et la température du bain et celle du verre étant abaissées rapport aux conditions normales de rtravail, las teneur en sulfate du verre rétant avantageusement abalissée par rapport aux, conditions normales de travail pour diminuer la teneur en ISOS I TOTAL iviscosité du verre correspondant al log : 1 = 13,5; al temperature au plus egale a 1230°C; de préférence température du bain au plus égale à 1220°C; j température de coulée du verre surpain d'étain d'au plus 12807.0-7:11 teneur en H. dans l'atmosphère du bain inférieure ou __egale a 7 % en volume. 19 Plaque selon l'une des révendications l'à 18. caracterisee par le fait qu'elle contient au moins un élément apte colorer le verre dans une couleur complémentaire de la couleur risquée du fait de la diffusion de Mⁿ, par exemple Co²¹. 20 = Plaque selon la revendication 1, ayant la

WO 2005/080278 PCT/FR2005/050104

12

	composition suivante, les constituants étant les suivante	
	SiO ₂	65 - 75 %
5	Al ₂ O ₃	0 - 3 %
	$2rO_2$	2 - 7 %
	Na ₂ O	0 - 8 %
	K₂O	2 - 10 %
	CaO	3 - 10 %
10	MgO	0 - 5 %
	SrO	3 - 12 %
	BaO	0 - 2 %
	Autres oxydes	0 - 2 %
15	resistant a la coloration, revendications 1 à 207 par	fabrication d'une plaque de verre telle que définie à l'une des un procédé de flottage sur bain ar le fait que l'on conquit le
20	température (au. plus égale) à entre:1180 et 1220°C; température du bain au pli	espondant à Log $\eta = 3.5$, la une 1230°C, ade préférence comprise us égale à 1220°C :
25	1280°C; teneur; en H; dans 1 at égale à 7 % en volume dans 22° hpplication d	yerre sur bain d'étain d'au plus mosphère du bain inférieure ou le la plaque de verre telle que ations 1 à 20 ou obtenue par le
30	procédé tel que defini à fabrication de produits en ver des dépôts métal·liques suscep lors de traitements notamme	La revendication 21, a la re en forme de plaques avant recu tibles de generer une coloration ent à haute température pendant ors de l'utilisation du fait
35	d'interactions entre les compo métaux, en particulier à la fa qu'écrans plasmas, écrans ; cathode froide, de lampes pla	sants du verre en lui-même et ces abrication d'écrans émissifs tels électroluminescents et écrans a nes, de microlentilles à gradient ttes arrière d'automobiles.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.